

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294759

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08K 5/5313

(21)Application number : 2000-108523

(71)Applicant : SANKO KK  
SAITO KASEIHIN KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 10.04.2000

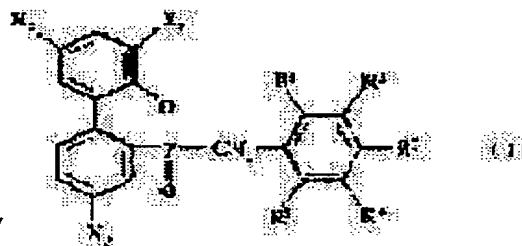
(72)Inventor : IKEMOTO KENICHI  
HIRAYAMA TAKUMI  
SUMITOMO HIROSHI  
SAITO TORANOSUKE

## (54) FLAME-RETARDED THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flame-retarded resin composition excellent in flame retardancy and bleeding properties from the resin by incorporating a small amount of a flame-retardant with a thermoplastic resin without detriment to properties of the resin.

**SOLUTION:** The flame-retarded resin composition comprises a thermoplastic resin and, incorporated therewith, 2-30 wt.% of at least one organic phosphorus compound represented by general formula (1) (wherein R1 to R5 are the same or different and are each a hydrogen atom or a 1-6C alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl or hydroxyl group, and at least one of R1 to R5 is a hydroxy group; and X1, X2 and X3 are the same or different and are each a hydrogen atom, or a lower alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl group).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-294759  
(P2001-294759A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/5313

C 0 8 K 5/5313

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-108523(P2000-108523)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 391052574

三光株式会社

福岡県久留米市通町8番地の16

(71) 出願人 597128635

有限会社斉藤化成成品研究所

大阪府茨木市山手台5丁目17番21号

(72) 発明者 池本 憲一

大阪府茨木市五日市1丁目10-24 三光株式会社製品事業本部研究所内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

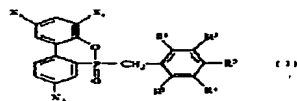
(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂において、樹脂の物性を損なわずに、少量の含有で良好な難燃性を有し、樹脂とのブリード性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 一般式(1)で示される有機リン化合物の少なくとも1種を熱可塑性樹脂に2~30重量%含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【化1】

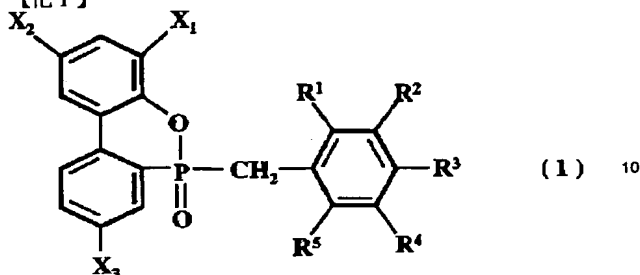


(式中、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>は同一又は相異なって水素原子、炭素数1~6のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基又はヒドロキシル基を示し、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>の少なくとも一つはヒドロキシル基である。また、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示される有機リン化合物の少なくとも1種を熱可塑性樹脂に2～30重量%含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

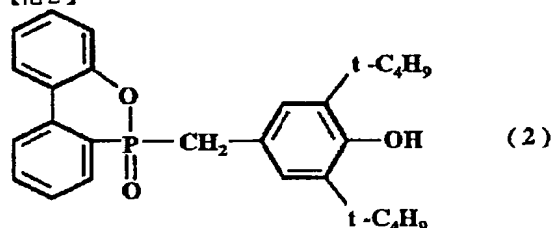
## 【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は同一又は相異なって水素原子、炭素数1～6のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基又はヒドロキシル基を示し、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも一つはヒドロキシル基である。 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す)

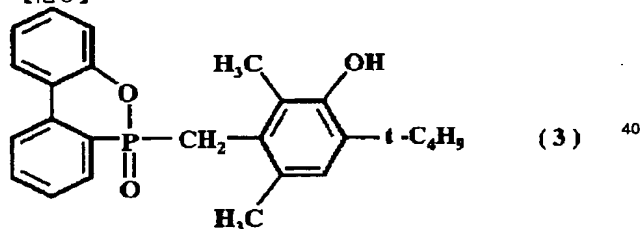
【請求項2】 一般式(2)で示される有機リン化合物を熱可塑性樹脂に4～20重量%含有する請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

## 【化2】



【請求項3】 一般式(3)で示される有機リン化合物を熱可塑性樹脂に4～20重量%含有する請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

## 【化3】



【請求項4】 熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂及びABS樹脂から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかの難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 一般式(1)で示される化合物の1種又は2種以上の有機リン化合物と、その他のリン酸エステ

ル系難燃剤、縮合リン酸エステル系難燃剤、フッ素化炭化水素系難燃剤及び金属水酸化物系から選ばれる少なくとも1種の難燃剤とを併用して熱可塑性樹脂に含有する請求項1～4のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃性樹脂組成物に関し、詳しくは、難燃性付与化合物の添加量を少なくせしめて、良好な難燃性を示す熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、社会が都市型化するにつれ、熱可塑性樹脂に対し難燃性を必要とされるケースが増加してきている。その中でハロゲン系化合物やリン酸エステル系化合物を熱可塑性樹脂樹脂に含有せしめて難燃性を付与することが図られている。

【0003】 しかし、ハロゲン系化合物を使用した場合、混練時及び成形時にハロゲン系難燃剤の一部が分解し、遊離のハロゲンガスやハロゲン化合物が生成し、コンパウンド用混練機や射出成形機等のシリンダー、スクリー及び金型の表面を腐蝕させたり、電気・電子機器部品分野では、金属部品を腐蝕させ、接点不良や導通不良を引き起こしたりする。

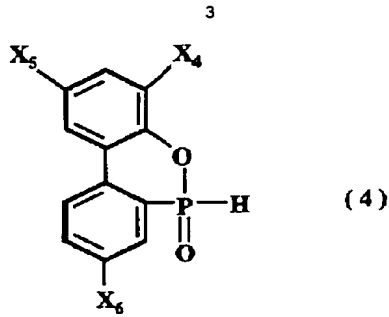
【0004】 また、ハロゲン化合物を難燃剤として使用した場合、燃焼時に少量ではあるが有毒性のダイオキシン類が生成する可能性が指摘されており、ハロゲン系難燃剤の使用には問題がある。

【0005】 また、リン酸エステル系化合物を使用した場合も必要な難燃性を得るためには、相当量の添加が必要であり、そのために熱可塑性樹脂の物性が損なわれたり、ブリードが見られたりする欠点を有する。ゴム強化スチレン系樹脂に芳香族リン酸エステル系を配合する方法(特開平8-337703号公報)に記載の方法も耐熱性が不足し、薄肉成型品の難燃性が不十分であった。

【0006】 一般式(4)及び一般式(5)で示される芳香族環を有する有機リン酸エステルを含有せしめて熱可塑性樹脂の難燃性を高める方法(特開昭57-205418号公報)が開示されている。この化合物は、少量の含有量で良好な難燃性が得られるという特徴はあるが、得られた樹脂のブリード性に問題がみられた。

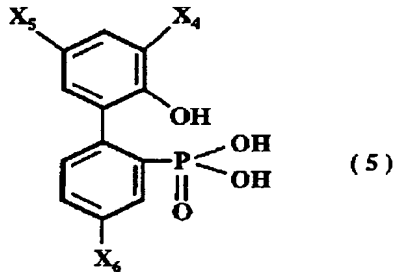
## 【0007】

## 【化4】



【0008】

【化5】



【0009】式中、 $X^4 \sim X^6$ は同一又は相異なって水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基である。

【0010】従来、このような問題点を解決するための検討が種々なされてきたが、有効な解決策は見出されていない。特開平10-237291号公報には、ポリカーボネイトとABS樹脂からなる熱可塑性樹脂に単分子形トリアリールホスフェート30～60重量%及びオリゴマー形トリアリールホスフェート70～40重量%からなり、5～20重量%のホスフェート組成物と0.1～2.0重量%のパーフルオロアルカン重合対を添加して難燃化を図ることが開示されているが、この手法においても、難燃性のUL (Underwriter's Laboratory) 規格のうち、特に難燃規格として厳しいV-0レベルには到達することが困難であった。

【0011】

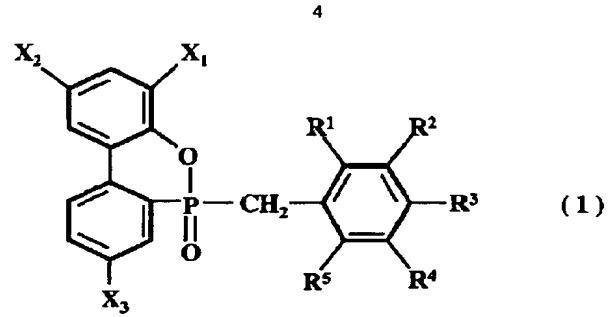
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決することであり、樹脂の物性を損なわずに、少量の含有で良好な難燃性を有し、樹脂とのブリード性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、一般式(1)で示される有機リン化合物の少なくとも1種を熱可塑性樹脂に2～30重量%含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物が提供される。

【0013】

【化6】



【0014】式中、 $R^1 \sim R^5$ は同一又は相異なって水素原子、炭素数1～6のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基又はヒドロキシル基を示し、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも一つはヒドロキシル基である。また、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は同一又は相異なって水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

【0015】本発明におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びターシャリブチル等が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基及び3-メチルシクロペンチル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基及びフェネチル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基及びナフチル基等が挙げられる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0017】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、従来樹脂の酸化防止や紫外線による劣化を防ぐ目的で使用された安定剤として使用されている一般式(1)の添加量を、安定剤として通常使われる含量よりも遙かに高めた時に熱可塑性樹脂に対する難燃性が非常に向上することを見だし、本発明に到達した。

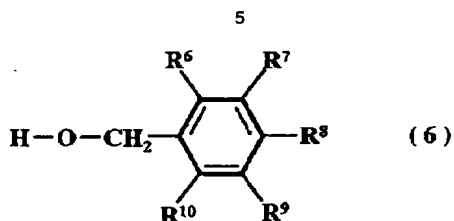
【0018】すなわち本発明は、特許公開公報(特開昭47-16479号公報及び特公昭62-39159号公報)に開示されている一般式(1)で示される有機リン化合物を熱可塑性樹脂に2～30重量%含有せしめることにより、従来の技術では達成されなかった、少量の添加量で本来の樹脂の物性を損なうことなく、難燃性を得られることを見出した。

【0019】一般式(1)で示される化合物は上記特許において、安定剤の効果と同時に低分子量の従来の安定剤に比較して揮発性が低いことを特徴とすることが記載されていたが、本発明者らは含有量を高めることにより、良好な難燃性を得られることを新たに見出した。

【0020】本発明において使用される一般式(1)の化合物は、前記一般式(4)で示される化合物と一般式(6)又は一般式(7)で示される化合物を加熱縮合せしめることで得られる。

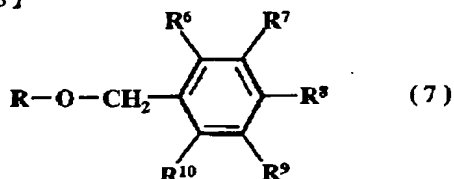
【0021】

【化7】



【0022】

【化8】



【0023】式中、 $R^6 \sim R^{10}$  は同一又は相異なって水素原子、炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はヒドロキシル基であり、 $R^6 \sim R^{10}$  の少なくとも一つはヒドロキシル基である。Rは炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

【0024】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる一般式(1)で示される有機リン化合物の具体的な化合物名としては、9-(3, 5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシベンジル)-10-ヒドロ-10-オキサ-9-ホスファフェナンソレン-9-オキシド、9-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)-10-ヒドロ-10-オキサ-9-ホスファフェナンソレン-9-オキシド、9-(2, 6-ジメチル-4-ターシャリブチル-3-ヒドロキシベンジル)-10-ヒドロ-10-オキサ-9-ホスファフェナンソレン-9-オキシド、9-(3-メチル-5-ターシャリブチル-4-ヒドロキシベンジル)-10-ヒドロ-10-オキサ-9-ホスファフェナンソレン-9-オキシド及び9-(2, 4, 6-トリターシャリブチル-5-ヒドロキシベンジル)-10-ヒドロ-10-オキサ-9-ホスファフェナンソレン-9-オキシド等が挙げられる。

【0025】特に好ましい例としては、9-(3, 5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシベンジル)-10-ヒドロ-10-オキサ-9-ホスファフェナンソレン-9-オキシド〔一般式(2)〕及び9-(2, 6-ジメチル-4-ターシャリブチル-3-ヒドロキシベンジル)-10-ヒドロ-10-オキサ-9-ホスファフェナンソレン-9-オキシド〔一般式(3)〕が挙げられる。

【0026】本発明に用いる一般式(1)の化合物の量は、熱可塑性樹脂量に対し2重量%～30重量%が好ましく、特に4重量%～20重量%が好ましい。2重量%未満であると、樹脂の物性においては問題がないが、燃焼評価試験における有炎燃焼時間が長くなる等、難燃性が不十分である。また、30重量%を超えれば、難燃

性には問題はないが、樹脂の成形性、含有せしめた樹脂のブリード性や耐衝撃強度等が悪化し、期待された樹脂の性能を発揮し得ない。

【0027】本発明の難燃性熱可塑性樹脂に含まれる樹脂のタイプは、熱可塑性樹脂であれば特に制限されるものではない。その中で難燃性を要求される熱可塑性樹脂として、繊維や家電製品に使われる樹脂では射出乃至押し出し成型するものが適している。

【0028】具体的な樹脂の組成でいうと、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂及びABS樹脂が適しており、これらは混合して用いてもよい。

【0029】熱可塑性樹脂に本発明による一般式(1)の化合物を加え、通常の混合機で混合させ製造する。この混合物を再び押出機を通してペレット状態の樹脂組成物を製造する。

【0030】本発明の難燃性樹脂組成物には、本発明の有機化合物以外の難燃剤を含有させることができ、トリメチルホスフェートやトリフェニルホスフェート及び赤リン等のリン酸エステル系難燃剤、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールAビス(クレシルホスフェート)等の縮合リン酸エステル系難燃剤、テトラフルオロエタン重合体やトリフロロエタン等のフッ素化炭化水素系難燃剤、及び水酸化アルミニウムや水酸化マクネシウム等の金属水酸化物系から選ばれる少なくとも1種の難燃剤とを併用できる。これらの難燃剤の含有量は、熱可塑性樹脂に対して0.5～20重量%が好ましい。

【0031】また、本発明の組成物に対しては、本発明の目的を損わない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、結晶核剤、結晶化促進剤、顔料、着色剤及び帯電防止剤等を配合することができる。

【0032】本発明の難燃性樹脂組成物は、以上の各成分から、通常の溶融混練法で容易に製造することができる。

【0033】

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。

【0034】(実施例1～7及び比較例1～7)熱可塑性樹脂としてABS樹脂を用い、下記の難燃剤とを表1に示すように配合して混練させ、成形を行った。

【0035】{ABS樹脂} コア-シェル構造を有するABS樹脂単量体全体に対してブタジエン含量が50重量%になるようブタジエンゴムラテックスを投入させ、ここにスチレン12部、アクリロニトリル4部及び脱イオン水150部を混合させ、添加剤としてロジン石鹸(Rosin Soap)1部、テトラソジウムピロホスフェート0.2部、グルコース0.4部、硫酸鉄0.

0.06部、クメンヒドロパーオキシド0.25部及びメルカプタン系連鎖移動剤0.2部を混合させ、反応機の内部温度を75℃に上昇させた。その温度で1時間の保持した後、スチレン2.6部、アクリロニトリル8部、パーオキシド0.25部及びメルカプタン系連鎖移動剤0.2部を混合させた混合液を3時間の滴下させ反応を終了させた。こうして製造されたABS樹脂は、コアシェル構造を有し、この重合体ラテックスに1%硫酸溶液を加え、凝固及び乾燥させ粉末状態に製造した。

【0036】難燃剤として試験に供したものは以下の化合物である。

・難燃剤1：化学式(2)で示される化合物

・難燃剤2：化学式(3)で示される化合物

・難燃剤3：トリフェニルホスフェート（大八化学社製）

・難燃剤4：縮合リン酸エステル（CR-741C：大八化学社製）

・難燃剤5：テトラフルオロエタン重合体（テフロン7AJ：デュボン社製）

・難燃剤6：水酸化アルミニウム

【0037】＜評価試験方法＞評価試験方法はUL94V燃焼試験によって行った。実施例1～7及び比較例1～7の試験結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

表 1									
	樹脂組成物の混合割合（重量％）						燃焼試験結果	ブリード性	
	ABS樹脂	難燃剤							
		1	2	3	4	5			6
実施例 1	97	3						V2	良好
2	95	5						V2	良好
3	79.5	10				0.5	10	V1	良好
4	80	20						V1	良好
5	69.5	15	15			0.5		V0	良好
6	70	30						V0	良好
7	70		30					V0	良好
比較例 1	100							HB	良好
2	90				10			HB	良好
3	60	40						V0	不良
4	60		40					V0	不良
5	75			25				HB	良好
6	70				30			V2	不良
7	60				20		20	V2	不良

【0039】（実施例8～13及び比較例8～13）ABS樹脂をポリエチレンテレフタレート樹脂（クラレ社製、固有粘度0.68）に代え、表2に示した難燃剤の配合にした以外は、実施例1～7及び比較例1～7と同

様に実施例8～13及び比較例8～13を評価した。結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

		樹脂組成物の混合割合（重量％）						燃焼試験結果	ブリード性
		難燃剤							
		1	2	3	4	5	6		
実施例8	95	5						V2	良好
9	95		5					V2	良好
10	80	10			5	1	4	V1	良好
11	80		10	9		1		V1	良好
12	70	30						V0	良好
13	70		30					V0	良好
比較例8	100							HB	良好
9	60	40						V0	不良
10	60		40					V0	不良
11	70			30				V2	不良
12	79				20	1		V2	不良
13	60				40			V2	不良

【0041】実施例の樹脂組成物は、いずれも難燃性に優れており、かつブリード性に問題は発生しなかった。これに対し、本発明の有機リン化合物の難燃剤を含有しないものは難燃性に劣っており、また含有量が30重量

%を超えているものは、難燃性は良好なものの、ブリード性が不良であった。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、熱可塑性樹脂に本発明

の難燃剤を少量の含有させるだけで、樹脂そのものの物性を損なわずに、良好な難燃性を示し、樹脂とのブリー

フロントページの続き

(72)発明者 平山 卓美

大阪府茨木市五日市 1 丁目10-24 三光株式会社製品事業本部研究所内

(72)発明者 住友 浩

大阪府茨木市五日市 1 丁目10-24 三光株式会社製品事業本部研究所内

ド性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することが可能となった。

(72)発明者 齋藤 寅之助

大阪府茨木市山手台 5 丁目17-21

F ターム(参考) 4J002 AA011 BC031 BD122 BN151

CF001 CG001 CL001 DA057

DE077 DE147 EW047 EW136

FD132 FD136 FD137